云 南 植 物 研 究 2002，24（1）：129～132
Acta Botanica Yunnanica

壮丽含笑中的倍半萜成分及其化学分类学意义*

程永现[1]，雷茂林[2]，周 俊**
（1 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，云南 昆明 650204；
2 云南汉德制药厂，云南 昆明 650000）

Sesquiterpenoids from *Michelia lacei* and Their Chemotaxonomic Significance

CHENG Yong－Xian[1]，LEI Mao－Lin[2]，ZHOU Jun[1]**
（1 *Laboratory of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China；2 *Hande Pharmaceutical Factory of Yunnan Province*，Kunming 650000，China）

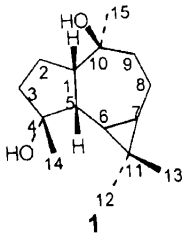
Abstract：Five sesquiterpenoids and one phenolic glycoside have been isolated from the dried branches of *Michelia lacei* and their structures were elucidated as（＋）-alloaromadendrane-4α，10β-diol（1），D-aromadendrane-4β，10α-diol（2），spathulenol（3），parthenolide（4），11，13-dehydrolanuginolide（5）and syringin（6）by spectral means respectively. Compounds 1-3 were aromadendrane-and alloaromadendrane-type sesquiterpenoids which were first isolated from the genus of *Michelia*. Their chemotaxonomic values are also discussed briefly in this paper.

Key words：Magnoliaceae；*Michelia lacei*；Sesquiterpenoids；Chemotaxonomy
关键词：木兰科；壮丽含笑；倍半萜；化学分类
中图分类号：Q 946 **文献标识码：**A **文章编号：**0253－2700(2002)01－0129－04

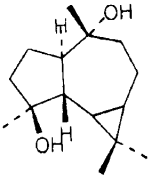
壮丽含笑（*Michelia lacei* W.W.Smith）为木兰科含笑属植物，常绿乔木，分布于我国云南西南部，生于海拔 1 500 m 的林中。枝粗壮，花梗具佛焰苞状苞片约 5 枚，心皮狭卵圆形具 3～4 mm 的花柱等特征，形态分类学上认为该种是含笑属中较原始而特殊的种类（刘玉壶等，1996）。通过初步药理筛选实验，表明其嫩枝的脂溶性提取物在浓度为 1.5 μg/mL 时对两种人肿瘤细胞株 HCT－8 及 SIHa 的抑制率分别为 57.0%及 21.3%，对 GLC－82 细胞株的抑制率尤其明显，为 84.6%；对 ConA 刺激的小鼠脾淋巴细胞增殖反应在浓度为 250 μg/mL 时有显著抑制作用（$p<0.01$）。为此我们对其化学成分进行了研究，从其干燥嫩枝的乙醇提取物中共分离得到 6 个化合物，包括 5 个倍半萜及 1 个苯丙素苷，经光谱数据分析确定了它们的结构，分别为（＋）-alloaromadendrane-4α，10β-diol（1），D-aromadendrane-4β，10α-diol（2），spathulenol（3），parthenolide（4），11，13-dehydrolanuginolide（5）及丁香苷（syringin，6），均系首次从该植物中分到。众所周知，含笑属的化学成分研究已较多，但象化合物 1～3 类的 aromadendrane 及 alloaromadendrane 型倍半萜在该属植物中尚系首次发现，从这一点可以初步看出化学成分研究的初步结果是支持经典形态

* 基金项目：国家自然科学基金资助重点项目（39730060）
** 通讯联系人
收稿日期：2000－09－18，2000－12－29 接受发表
作者简介：程永现（1972－）男，硕士，主要从事植物化学的研究。

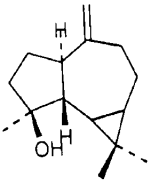
分类学上认为的壮丽含笑是含笑属中较为特殊的一个种的观点；另据文献研究表明 spathulenol 有中等抗真菌活性（Harrie 等，1992），Parthenolide 有较强的细胞毒活性（Ruangrunysi 等，1998）、5－HT 拮抗作用和抑制平滑肌收缩作用（Hay 等，1994）等。下面报告这些化合物的结构鉴定。



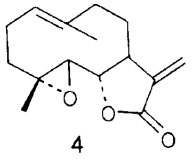
1



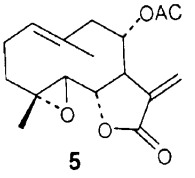
2



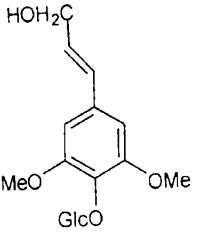
3



4



5



6

化合物 1 $C_{15}H_{26}O_2$，白色固体，mp 78～79℃，$[\alpha]_D^{27}$ +8.96（c 0.31，in $CHCl_3$）；EIMS（70eV）m/z：238 $[M]^+$（13），220（37），205（36），192（12），187（29），177（36），162（100），135（39），119（49），109（57），93（61），79（49），69（60），55（62）；^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：2.57（1H，m，H－1），1.62（1H，m，H－2a），1.52（1H，m，H－2b），1.76（1H，m，H－3a），1.64（1H，m，H－3b），1.72（1H，m，H－5），0.04（1H，t，J＝9.6 Hz，H－6），0.58（1H，br.dd，J＝9.6，8.1 Hz，H－7），1.62（1H，m，H－8a），1.46（1H，m，H－8b），1.58（1H，m，H－9a），1.4（1H，m，H－9b），0.99（3H，s，H－12），0.97（3H，s，H－13），1.26（3H，s，H－14），1.11（3H，s，H－15）；^{13}C NMR（100.6 MHz，$CDCl_3$）δ：53.60（d，C－1），25.64（t，C－2），37.81（t，C－3），81.50（s，C－4），47.75（d，C－5），26.03（d，C－6），29.81（d，C－7），19.33（t，C－8），38.64（t，C－9），73.60（s，C－10），18.92（s，C－11），28.80（q，C－12），16.44（q，C－13），25.64（q，C－14），32.18（q，C－15）。以上数据与文献（Goldsby 等，1987；Harrie 等，1992）一致，为（＋）-alloaromadendrane-4α-10β-diol.

化合物 2 $C_{15}H_{26}O_2$，白色固体，80～82℃，$[\alpha]_D^{26}$ －20.0（c 0.38，in $CHCl_3$）；EIMS（70eV）m/z：238 $[M]^+$（20），220（47），205（51），187（34），177（50），162（100），135（46），121（77），107（72），93（82），81（68），69（74），55（81）；^{1}H NMR（400 MHz，acetone－d_6）δ：2.05（1H，m，H－1），1.25（1H，t，J＝9.5 Hz，H－5），0.38（1H，t，J＝9.5 Hz，H－6），0.56（1H，m，H－7），0.93（1H，m，H－8a），2.04－1.46（7H，m，H－2，3，8 and 9），0.98（3H，s，H－12），0.99（3H，s，H－13），1.19（3H，s，H－14），1.08（3H，s，H－15），3.41（1H，br.s，OH）；^{13}C NMR（100.6 MHz，acetone-d_6）δ：57.30（d，C－1），24.56（t，C－2），41.85（t，C－3），79.87（s，C－4），48.48（d，C－5），27.25（d，C－6），29.42（d，C－7），20.73（t，C－8），45.19（t，C－9），74.33（s，C－10），19.89（s，C－11），28.92（q，C－12），16.56（q，C－13），24.56（q，C－14），20.72（q，C－15）。以上数据与文献（Nagashima 等，1994）一致，为 D-aromadendrane-4β，10α-diol.

化合物 3　$C_{15}H_{24}O$，无色油状物，$[\alpha]_D^{25}$ + 9.48 (c 0.87, in $CHCl_3$)；pos.FABMS m/z: 220 $[M]^+$ (10), 203 (73), 187 (14), 175 (20), 159 (26), 147 (35), 55 (100)；^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.18 (1H, m, H-1), 1.49 (1H, m, H-2a), 1.77 (1H, m, H-2b), 1.43 (1H, m, H-3a), 1.68 (1H, m, H-3b), 1.20 (1H, br.d, J = 9.5 Hz, H-5), 0.36 (1H, t, J = 9.5 Hz, H-6), 0.59 (1H, m, H-7), 1.95 (1H, m, H-8a), 0.92 (1H, m, H-8b), 2.31 (1H, dd, J = 7.2, 6.2 Hz, H-9a), 2.04 (1H, m, H-9b), 0.93 (3H, s, H-12), 0.94 (3H, s, H-13), 1.19 (3H, s, H-14), 4.55 (2H, br.d, J = 11.9 Hz, H-15)；^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ: 53.25 (d, C-1), 26.48 (t, C-2), 41.47 (t, C-3), 80.58 (s, C-4), 53.82 (d, C-5), 29.84 (d, C-6), 27.20 (d, C-7), 24.49 (t, C-8), 38.63 (t, C-9), 153.01 (s, C-10), 19.97 (s, C-11), 16.08 (q, C-12), 28.41 (q, C-13), 25.76 (q, C-14), 106.05 (t, C-15). 以上数据与文献（徐任生，1993）一致，为 spathulenol.

化合物 4　$C_{15}H_{20}O_3$，白色固体，EIMS (70eV) m/z: 238 $[M]^+$ (13), 220 (37), 205 (36), 192 (12), 187 (29), 177 (36), 162 (100), 135 (39), 119 (49), 109 (57), 93 (61), 79 (49), 69 (60), 55 (62)；^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ: 5.28 (1H, br.d, J = 11.8 Hz, H-1), 2.91 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5), 3.97 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-6), 2.93 (1H, m, H-7), 6.13 (1H, d, J = 3.7 Hz, H-13a), 5.72 (1H, d, J = 3.7 Hz, H-13b), 1.24 (3H, s, H-14), 1.68 (3H, s, H-15)；^{13}C NMR (100.6 MHz, acetone-d_6) δ: 125.53 (d, C-1), 24.60 (t, C-2), 36.79 (t, C-3), 62.04 (s, C-4), 66.72 (d, C-5), 83.31 (d, C-6), 47.83 (d, C-7), 41.53 (t, C-8), 30.56 (t, C-9), 135.55 (s, C-10), 140.01 (s, C-11), 170.32 (s, C-12), 120.98 (t, C-13), 17.32 (q, C-14), 16.90 (q, C-15). 以上数据与文献（Ruangrungsi 等，1987）一致，为 parthenolide.

化合物 5　$C_{17}H_{22}O_5$，白色无定形粉末；EIMS (70eV) m/z: 306 $[M]^+$ (2), 264 $[M-42]^+$ (12), 246 (35), 231 (11), 218 (11), 203 (25), 188 (100), 175 (30), 161 (38), 109 (45), 95 (56), 81 (50), 68 (94)；^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ: 5.40 (1H, br.d, J = 11.6 Hz, H-1), 2.98 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 4.40 (1H, t, J = 8.5 Hz, H-6), 3.40 (1H, m, H-7), 5.68 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-8), 6.28 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-13a), 5.78 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-13b), 1.24 (3H, s, H-14), 1.76 (3H, s, H-15), 2.12 (3H, s, -OAc)；^{13}C NMR (100.6 MHz, acetone-d_6) δ: 129.64 (d, C-1), 44.34 (t, C-2), 36.58 (t, C-3), 63.18 (s, C-4), 67.38 (d, C-5), 78.96 (d, C-6), 49.42 (d, C-7), 75.10 (d, C-8), 24.92 (t, C-9), 132.57 (s, C-10), 137.83 (s, C-11), 170.41 (s, C-12), 122.96 (t, C-13), 20.05 (q, C-14), 17.43 (q, C-15), 171.09 (s, CH_3CO), 20.97 (q, CH_3CO). 以上数据与文献（Doskotch 等，1977）一致，为 11, 13-dehydrolanuginolide.

化合物 6　$C_{17}H_{24}O_9$，白色固体；neg.FABMS m/z: 371 $[M-H]^-$ (25), 209 (100)；^{1}H NMR (400 MHz, py-d_5) δ: 6.87 (2H, s, H-3 and 5), 6.88 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.61 (1H, dt, J = 15.8, 5.0 Hz, H-8), 4.58 (2H, br.d, J = 5.0 Hz, H-9), 3.74 (6H, s, 2 × OMe), 5.81 (1H, d, J = 6.9 Hz, H_{Glu}-1), 4.30 (2H, m, H_{Glu}-2, 3), 4.29 (1H, m, H_{Glu}-4), 3.95 (1H, m, H_{Glu}-5), 4.29 (1H, d, J = 11.9 Hz, H_{Glu}-6a), 4.39 (1H, dd, J = 11.9, 2.6 Hz, H_{Glu}-6b)；^{13}C NMR (100.6 MHz, py-d_5) δ: 134.01 (s, C-1), 159.94 (s, C-2 and 6), 105.3 (d, C-3 and 5), 134.01 (s, C-4), 131.21 (d, C-7), 129.45 (d, C-8), 62.85 (t, C-9), 56.61 (q, 2 × OMe), 104.90 (d, Glu-1), 76.11 (d, Glu-2), 78.78 (d, Glu-3), 71.66 (d, Glu-4), 78.45 (d, Glu-5), 62.69 (t, Glu-6). 以上数据与文献（程永现等，2000）一致，为丁香苷（syringin）.

致谢　孙卫邦副研究员采集并鉴定原植物，本所分析仪器组帮助测定光谱数据；中国医学科学院药用植物研究所王立为副研究员帮助药理活性粗筛。

〔参 考 文 献〕

刘玉壶，罗献瑞，吴容芬，1996. 中国植物志 30 卷（第一分册）[M]. 北京：科学出版社，179

徐任生，1993. 天然产物化学 [M]. 北京：科学出版社，296

Cheng YX（程永现），Zhou J（周俊），2000. Phenolic Constituents from *Manglietia crassipes* [J]. *Acta Botanica Yunnanica*（云南植物研究），**22**（3）：365—367

Doskotch RW，Feraly FS El，Fairchid EH *et al*，1977. Isolation andcharacterization of peroxyferolide，a hydroperoxy sesquiterpene lactone from *Liriodendron tulipifera* [J]. *J Org Chem*，**42**，3614

Fumihiro Nagashima，Hironao Tanaka，Masao Toyota *et al*，1994. Sesqui-and diterpenoids from *Plagiochila* species [J]. *Phytochemistry*，**36**（6）：1425—1430

Gwendolyn Goldsby，Basil A Burke，1987. Sesquiterpene lactones and a sesquiterpene diol from Jamaican *Ambrosia peruviana* [J]. *Phytochemistry*，**26**（4）：1059—1063

Harrie JM Gijsen，Joannes B P A. Wijnberg，Gerrit A Stork *et al*，1992. The synthesis of mono-and bihydroxy aromadendrane sesquiterpene，starting from natural（+）-aromadendrane-III [J]. *Tetrahedron*，**48**（2）：2465—2476

Hay A J B，Hamburger M，Hostettmann K *et al*，1994. Toxic inhibition of smooth muscle contracticity by plant-derived sesquiterpenes caused by their chemically reactiveα-methylenebutyrolactone function [J]. *Br J Pharmacol*，**112**，9

Ruangrunysi N，Rivepiboon A，Lange G L *et al*，1998. Constituents of *Paramichelia baillonii*，three new germacranolides [J]. *J Nat Prod*，**51**（1）：163

Ruangrungsi N，Arthorn Rivepiboon，1987. Constituents of *Paramichelia baillonii*：a new antitumor germacranolides alkaloid [J]. *J Nat Prod*，**50**，891